

512425-2059 PATENT

APR 9 ZOOZ ED

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:

Albrecht et al

Serial No.:

-09/827**,**584-

Filed

April 5, 2001

For

DISPERSANTS FOR PREPARING AQUEOUS PIGMENT PASTES

745 Fifth Avenue New York, New York 10151

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, 1 2, 2002 Washington, D.C. 20231, on April 2, 2002 Washington, D.C. 20231, on

William F. Lawrence, Registration No. 28,029
Name of Applicant Assignee or Regist Applicant Assignee or Registered .
Representative

-2002April 2

Date of Signature

COMMUNICATION FORWARDING PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached is a certified copy of German Application No. 100 17 667.4 on which priority is claimed. A claim for priority of this application was made by the inventors in the inventors Declaration.

Acknowledgement of receipt of the priority document is respectfully requested.

Respectfully submitted,

FROMMER LAWRENCE & HAUG LLP Attorneys for Applicant

William F. Nawrence Registration No. 28,029

745 Fifth Avenue

New York, New York 10151

(212) 588-0800

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND





Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

100 17 667.4

Anmeldetag:

8. April 2000

Anmelder/Inhaber:

Goldschmidt AG, Essen/DE

Bezeichnung:

Dispergiermittel zur Herstellung wässriger Pigment-

pasten

IPC:

C 09 D, C 08 L und C 09 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Januar 2001

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hoiß

Goldschmidt AG, Essen

Dispergiermittel zur Herstellung wässriger Pigmentpasten

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren mit vinylfunktionalisierten Polyethern zur Herstellung wässriger Pigmentpräparationen.

5

10

15

25

Um die Dispergierung von Feststoffen in flüssigen Medien zu erleichtern und zu verbessern, werden üblicherweise Dispergiermittel eingesetzt, die als oberflächenaktive Mittel die Benetzung der zu dispergierenden Feststoffteilchen fördern und das Aufbrechen von Agglomeraten erleichtern. Diese Dispergiermittel wirken auch stabilisierend auf die erhaltenen Dispersionen und verhindern eine Reagglomerierung oder Flockung der Feststoffteilchen. Von besonderer Bedeutung sind Dispergiermittel beispielsweise für die Dispergierung von Pigmenten bei der Herstellung von Druckfarben, Anstrichfarben und Lacken.

Netz- und Dispergiermittel erleichtern bei der Herstellung von Farben und Lacken die Einarbeitung von Pigmenten und Füllstoffen, die als wichtige Formulierungsbestandteile das optische Erscheinungsbild und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Beschichtungen wesentlich bestimmen. Für eine optimale Ausnutzung müssen diese Feststoffe zum einen gleichmäßig in Lacken und Farben verteilt werden, zum anderen muss die einmal erreichte Verteilung stabilisiert werden. Während der Herstellung und Verarbeitung von wässrigen Pigmentpasten und deren späteren Verwendung zur Formulierung von Lacken und Druckfarben können zahlreiche Probleme auftreten:

- o Schwierige Einarbeitung der Pigmente, schlechte Benetzung
- 30 Hohe Viskositäten von Farbpasten, Farben und Lacken

- Sedimentbildung
- Vertikales Ausschwimmen von Pigmenten (flooding)
- Horizontales Ausschwimmen von Pigmenten (floating)
- Geringer Glanzgrad
- 5 Geringes Deckvermögen
 - Unzureichende Transparenz
 - Ungenügende Farbstärke
 - Schlecht reproduzierbare Farbtöne, Farbtonwanderung
 - Zu hohe Ablaufneigung von Lacken.

10

15

20

Es fehlte daher nicht an Versuchen, wirksame Dispergieradditive für Feststoffe, insbesondere Pigmente zur Verfügung zu stellen. So werden beispielsweise wasserlösliche, hydrophile Polyetheraufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte ketten (EP-A-0731148), Poly(meth)acrylate (US-A 3,980,602, saure WO 94/21701), Phosphatester von Polyalkylenoxid-blockpolyestern (WO 97/19948), Aminoxide (DE-A-19904603) oder alternierende Copolymere aus Vinylmonomeren und Dicarbonsäurediestern (WO 96/14347, EP-A-0791024), insbesondere Copolymere auf Basis von Maleinsäurederivaten und Vinylmonomeren zu diesem Zwecke beschrieben.

25

30

Jedoch sind mit dem Einsatz solcher Produkte auch eine Vielzahl von Nachteilen verbunden. So sind häufig hohe Gehalte an Dispergieradditiven erforderlich; die erreichbaren Pigmentierungshöhen der Pasten sind unbefriedigend niedrig; die Stabilität der Pasten und damit deren Viskositätskonstanz ist unzureichend; Flockulation und Aggregation lassen sich nicht immer vermeiden. Insbesondere die Dispergierung sehr hydrophober anorganischer Pigmente ist in vielen Fällen problematisch. Vielfach mangelt es an der Farbtonkonstanz nach Lagerung der Pasten sowie an der Kompatibilität zu diversen Bindemitteln. Durch den Einsatz bekannter Dispergieradditive wird in vielen Fällen auch

die Wasserfestigkeit oder Lichtbeständigkeit von Beschichtungen negativ beeinflusst, zudem der bei der Herstellung Verarbeitung entstehende, unerwünschte Schaum zusätzlich stabilisiert. Auch wird bedingt durch Verträglichkeit der Dispergierharze in vielen Auflackgütern vielfach in unerwünschter Weise der Glanz beeinträchtigt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, für die Dispergierung von Pigmenten eine Vielzahl der genannten Nachteile zu überwinden, wobei besonders die Lagerstabilität der Pigmentkonzentrate im Hinblick auf rheologisches Verhalten, Flockulation, Aggregation sowie Farbtonwanderung durch extreme Hydrolysebeständigkeit der eingesetzten Wirkstoffe sowie die Wetterfestigkeit und Vergilbungsstabilität daraus hergestellter Beschichtungen positiv beeinflusst und durch den Einsatz der Dispergieradditive keine flüchtigen organischen Anteile in die Formulierungen eingebracht werden sollten.

10

15

20

25

30

Weiterhin ist die Aufgabenstellung bisher ungelöst, bindemittel- und colöser- oder VOC-freie Pigmentkonzentrate auf Basis transparenter Eisenoxide mit polymeren Netz- und Dispergieradditiven (also unter Vermeidung oberflächenaktiver Substanzen wie Alkylphenolalkoxylaten mit kritischen toxikologischen Profilen) bei Erreichen hoher Pigmentgehalte und hoher Transparenz herzustellen.

Überraschenderweise gelingt die Lösung dieser Aufgaben durch den Einsatz von Copolymeren mit ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern oder Polyalkylenoxid-Alkenylethern. Deren Aufbau, Herstellung und Verwendung als Betonfließhilfsmittel ist bereits in der EP-A-0736553 beschrieben.

Dementsprechend besteht eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in der Verwendung von Copolymeren auf Basis von Oxyalkylenglykol- oder Polyalkylenoxid-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten als Dispergieradditive in Lacken und Druckfarben oder zur Herstellung wässriger Pigmentkonzentrate bestehend aus:

a) 10 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib

COOM_a COX CO Y

15 I a I b

wobei

5

20

25

30

M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation,
Ammoniumion, organischer Aminrest

a = 1 oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Metallkation ist, 1/2 ist,

 $X = -OM_a \text{ oder } -O-(C_mH_{lm}O)_n--(C_mH_{lm}O)_O-R^l,$ wobei

R¹ = H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit
1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der gegebenenfalls
substituiert ist,

l = 1 oder 2,

m = 2 bis 18,

wobei der Index am H-Atom durch das Produkt aus 1 und m gebildet wird, sowie

n = 0 bis 100 und

o = 0 bis 100,

- NHR^2 und/oder NR^2_2 mit $R^2 = R^1$ oder -CO- NH_2 sowie
- $-Q^{1}N Q^{2} NQ^{3}Q^{4}$, wobei

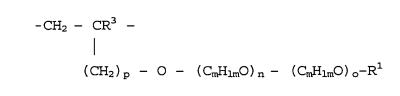
10

20

25

- Q¹ ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,
- Q^2 ein zweiwertiger Alkylenrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen,
- $\rm Q^3$ und $\rm Q^4$ aliphatische und/oder alicyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, gegebenenfalls oxidiert zu - $\rm Q^1N$ $\rm Q^2$ $\rm N^{(+)}O^{(-)}Q^3Q^4$,
- 15 Y = O, NR^2 , wobei R^2 die oben genannte Bedeutung hat, oder
 - $\mbox{N-Q}^2\mbox{-NQ}^3\mbox{Q}^4,$ wobei $\mbox{Q}^2,$ \mbox{Q}^3 und \mbox{Q}^4 die oben genannte Bedeutung haben,
 - b) 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel IIa oder IIb

IIa



IIb

worin

 R^3 = H, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen,

10

5

p = 0 bis 3,

q = 0 bis 6, t = 0 bis 3 sowie

- 15 R^1 und 1, m, n und o die oben genannte Bedeutung aufweisen,
 - c) 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb

20

25

IIIa

IIIb

wobei

 $R^4 = H, CH_3$

30

$$S = -H$$
, $-COOM_a$, $-COOR^5$

wobei R⁵ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3

bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen,

Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen

$$T = -U^{1}-O-(C_{m}H_{1m}O)_{n}--(C_{m}H_{1m}O)_{O}-R^{6}$$

$$mit l = 1 oder 2, m = 2 bis 18, sowie$$

$$n = 0 bis 100 und o = 0 bis 100,$$

$$U^{1} = -CO - NH-, -O-, -CH_{2}O-,$$

10

wobei $U^2 = - NH - CO-, - O-, -OCH_2 ist,$

- v

 $-W-R^7$, wobei

15

$$W = \begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ Si - O \end{bmatrix} \xrightarrow{CH_3} Si - CH_3$$

$$\begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ CH_3 \end{bmatrix}_r \xrightarrow{CH_3}$$

r = 2 bis 100

20

$$R^7 = R^1$$
, $-\left[(CH_2)_3 - NH \right]_s - CO - C = CH$

s = 1 oder 2

z = 0 bis 4 bedeuten,

$$-CO-\left[NH-(CH_2)_3\right]_s - W-R^7$$

30

$$- CO - O - (CH2)z - W - R7$$

-
$$(CH_2)_z$$
 - V - $(CH_2)_z$ - CH = CH - R^1 , wobei
$$V$$
 =- O - CO - C_6H_4 - CO - O -

35

- COOR^5 im Falle von S = - COOR^5 oder COOM_a , und

5

10

15

20

25

 $\label{eq:V=-0-CO-C6H4-CO-O-oder-W} V =- O - CO - C_6H_4 - CO - O - oder - W bedeutet,$ wobei die Liganden und Indizes jeweils die vorgenannte Bedeutung haben.

Zusätzlich können weiterhin bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a), b) und c), Baugruppen, deren Monomer ein Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivat darstellt, enthalten sein.

Die Copolymer-Verbindungen entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens drei Baugruppen a), b), und c). Die erste Baugruppe a) stellt ein Dicarbonsäure-Derivat entsprechend der Formel Ia oder Ib dar.

Beim Dicarbonsäure-Derivat entsprechend Formel Ia bedeutet M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, ein organischer Aminrest, sowie a=1, oder für den Fall, dass es sich bei M um ein zweiwertiges Kation handelt, 1/2. Es ergibt sich dann zusammen mit einer ebenfalls M_a ,

mit a = 1/2, enthaltenden Gruppierung eine Verbrückung über M,

30 welches als M_a mit a = 1/2 nur theoretisch existiert.

Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium-, oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_1 - bis C_{20} -Alkylaminen, C_1 - bis C_{20} -Alkanolaminen, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylaminen und C_6 - bis C_{14} -Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamine, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium-) Form.

Außerdem bedeutet Х in der Formel Ιa $-OM_a$ oder $-O-(C_mH_{lm}O)_n--(C_mH_{lm}O)_o-R^1$, wobei $R^1=H$, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der ggf. noch substituiert sein kann, 1 = 1 oder 2, m = 2 bis 18, sowie n = 0 bis 100 und o = 0 bis 100 sein kann. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder auch ungesättigt sein.

10

15

20

25

Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste anzusehen, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyloder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

Alternativ hierzu kann X noch $-NHR^2$ und/oder $-NR^2_2$ bedeuten, was den mono- oder disubstituierten Monoamiden der entsprechenden Dicarbonsäure entspricht, wobei R^2 wiederum mit R^1 identisch sein kann oder statt dessen $-CO-NH_2$ bedeuten kann.

Anstelle des Dicarbonsäure-Derivates entsprechend Formal Ia 30 kann die Baugruppe a) (Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend der Formel Ib vorliegen, wobei Y=0 (= Säureanhydrid) oder NR^2 (Säureimid) darstellen kann und R^2 die oben bezeichnete Bedeutung besitzt.

Als Dicarbonsäure-Derivate entsprechend Formel Ia oder Ib können auch Umsetzungsprodukte mit Diaminen aus der Gruppe $HQ^1N - Q^2 - NQ^3Q^4$, wobei Q^1 ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Q^2 ein zweiwertiger Alkylenrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, Q^3 und Q^4 aliphatische und/oder alicyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, eingesetzt werden, die unter Ausbildung von über Halbamid- oder Imidgruppen gebundenen Aminoxidgruppen oxidiert wurden.

10

In der zweiten Baugruppe b) entsprechend der Formel IIa oder IIb,

15

$$-CH_{2} - CR^{3} -$$

$$| (CH_{2})_{p} - O - (C_{m}H_{1m}O)_{n} - (C_{m}H_{1m}O)_{o}-R^{1}$$

IIa

IIb

25 le ei (d

30

35

die sich von den Oxyalkylenglykol-Alkenylethern oder Polyalkylenoxid-Alkenylethern ableitet, bedeuten R^3 Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen (der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann). p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen, q=0 bis 6, t=0 bis 3 und R^1 , 1, m, n und o besitzen die oben genannte Bedeutung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Formel IIa p=0, l=2 und m=2 oder 3, so dass es sich um Baugruppen handelt, die sich vom Polyethylenoxid- oder Polypropylenoxid-Vinylether ableiten.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel III a oder III b:

III b

10

30

III a

In Formel III a kann R^4 = H oder CH_3 sein, je nachdem ob es sich um Acryl- oder Methacrylsäure-Derivate handelt. S kann hierbei -H, COOM_a oder -COOR⁵ bedeuten, wobei a und M die oben erwähnte 15 Bedeutung besitzen und R⁵ ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann ebenfalls linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesät-20 tigt sein. Die bevorzugten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffreste sind wiederum Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste und die bevorzugten Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste. Im Falle von $T = -COOR^5$ ist $S = COOM_a$ oder $-COOR^5$. Für den Fall, dass T und $S = COOR^5$ sind, leiten sich die entsprechenden Baugruppen 25 von den Dicarbonsäureestern ab.

Neben diesen Esterstruktureinheiten können die Baugruppen c) noch andere hydrophobe Strukturelemente besitzen. Hierzu gehören die Polyalkylenoxid-Derivate mit:

$$T = -U^1 - O - (C_m H_{lm} O)_n - - (C_m H_{lm} O)_o - R^6$$

wobei l = 1 oder 2, m = 2 bis 18, sowie n = 0 bis 100 und o = 0 bis 100 bedeuten.

Die Polyalkylenoxid-Derivate können hierbei über eine Gruppie-5. rung U^1 mit dem Ethylrest der Baugruppe c) entsprechend Formel III a verknüpft sein, wobei $U^1 = -CO-NH-$, -O- oder $-CH_2-9-$ —sein kann. Hierbei handelt es sich um die entsprechenden Amid-, Vinyl- oder Allylether der Baugruppen entsprechend Formel III a. R^6 kann hierbei wiederum R^1 (Bedeutung von R^1 siehe oben) oder

10

$$-CH_2 - CH - U^2 - C = CH$$

$$\begin{vmatrix} & & & \\ &$$

- 15 sein, wobei U^2 = -NH-CO-, -O- oder -OCH₂- bedeuten kann und S die oben beschriebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen stellen Polyalkylenoxid-Derivate der bifunktionellen Alkenylverbindungen entsprechend Formel III a dar.
- 20 Als weiteres hydrophobes Strukturelement können die Verbindungen entsprechend Formel III a Polydimethylsiloxan-Gruppen enthalten, was im Formelschema III a $T = -W-R^7$ entspricht.

W bedeutet hierbei

25

30 (nachfolgend Polydimethylsiloxan-Gruppierung genannt), R^7 kann = R^1 sein und r kann hierbei Werte von 2 bis 100 annehmen.

Die Polydimethylsiloxan-Gruppierung W kann nicht nur direkt an den Ethylenrest gemäß Formel III a gebunden sein, sondern auch noch über die Gruppierungen

$$\frac{5}{-\text{CO-}\left[\text{NH-}(\text{CH}_2)_3\right]_{\text{S}} - \text{W-R}^7}$$

oder $-\text{CO-O-}(\text{CH}_2)_z - \text{W-R}^7$, wobei R^7 vorzugsweise = R^1 bedeutet und s = 1 oder 2 und z = 0 bis 4 sein können.

R⁷ kann außerdem noch

$$-\left[(CH_2)_3 - NH \right]_s - CO - C = CH$$

15 oder

sein.

20

10

Hierbei handelt es sich um die entsprechenden difunktionellen Ethylenverbindungen entsprechend der Formal III a, die über die entsprechenden Amid- oder Estergruppierungen miteinander verknüpft sind und wobei nur eine Ethylengruppe copolymerisiert wurde.

25

30

Ähnlich verhält es sich auch mit den Verbindungen gemäß Formel III a mit $T = -(CH_2)_z - V - (CH_2)_z - CH = CH - R^1$, wobei z = 0 bis 4, V entweder ein Polydimethylsiloxan-Rest W oder ein -O-CO-C₆H₄-CO-O-Rest sein kann und R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen leiten sich von den entsprechenden Dialkenyl-phenyl-dicarbonsäureestern oder Dialkenyl-polydimethylsiloxan-Derivaten ab.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass nicht nur eine, sondern beide Ethylengruppen der difunktionellen Ethylenverbindungen copolymerisiert wurden. Dies entspricht im wesentlichen den Baugruppen entsprechend der Formel III b,

5

10

IIIb

wobei R¹, V und z die obengenannte Bedeutung besitzen.

- Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung zur Herstellung wässriger oder colöserhaltiger Pigmentkonzentrate, wobei man die Copolymere in Mengen von 0,1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf das Pigment einsetzt.
- Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Copolymere aus 10 20 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel I a und/oder I b, 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel IIa und/oder IIb und 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel III a und/oder III b bestehen. Besonders bevorzugt bestehen die Copolymere aus 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formal I a und/oder I b, 40 bis 55 Mol-% Bau-25 gruppen der Formel II a und/oder II b und 1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formal III a und/oder III b. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, 30 bezogen auf die Summe der Baugruppen a), b) und c), Baugruppen, deren Monomer ein Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivat darstellt.

Vorzugsweise leiten sich die monomeren Vinylderivate von einer Verbindung ab, die ausgewählt ist aus der Gruppe Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat. Als bevorzugtes monomeres Acrylsäurederivat leiten sich die zusätzlichen Baugruppen insbesondere von Acrylsäure, Methylacrylat oder Butylacrylat ab. Als bevorzugtes monomeres Methacrylsäure Derivat ist Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat anzusehen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere besteht darin, dass man die Stoffmengen-Anteile der Struktureinheiten a) bis c) derart einstellen kann, dass bei den entsprechenden Copolymeren ein ausgewogenes Verhältnis von polaren zu unpolaren Gruppierungen resultiert, wodurch eine gezielte Kontrolle der oberflächenaktiven Eigenschaften der entsprechenden Produkte möglich ist; insbesondere die Neigung zur Stabilisierung eingetragener Luft in wäßrigen Formulierungen kann durch Auswahl und Anteil des Strukturelements c) beliebig gesteuert werden.

20

25

30

10

15

Die Anzahl der sich wiederholenden Strukturelemente ist nicht eingeschränkt, doch hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Strukturelemente so einzustellen, dass die Copolymere eine mittlere Molekularmasse von 1000 bis 2000000 aufweisen, wobei sich die gewünschte Molekularmasse in erster Linie nach dem Anwendungsgebiet richtet.

Die wässrigen Zubereitungen der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren weisen aufgrund des Wechsels von hydrophilen und hydrophoben Gruppen in der makromolekularen Struktur einen Trübungspunkt auf, der bevorzugt zwischen 20 und 98 °C liegt und vorzugsweise durch den Anteil des Strukturelements c) beliebig gesteuert werden kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Bevorzugt ist hierbei, dass man 10 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäurederivats, 1 bis 89 Mol- % eines Oxyalkylenglykol-Alkylenethers oder Polyalkylenoxid-Alkenylethers und 0,1 bis 10 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polyalkylenoxid-, Polysiloxan-oder Ester-Verbindung mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

- Als ungesättigtes Carbonsäurederivat, welches zu den Baugruppen 10 der Formel I a bzw. I b führt, werden vorzugsweise Maleinsäure, Maleinsäuremonoester, Maleinsäuremonoamide, Maleinsäureureide, Maleinsäureimide sowie Maleinsäureanhydrid oder Umsetzungsprodukte mit Diaminen, welche ggf. zu aminoxidgruppenhaltigen De-15 rivaten oxidiert wurden, aber auch Fumarsäure eingesetzt. Auf-Stabilität ihrer hydrolytischen in wässrigen grund Zubereitungen werden besonders bevorzugt Copolymere auf Basis von Maleinsäure, Maleinsäuremonoamiden und -ureiden verwendet.
- 20 Anstelle der Maleinsäure oder Fumarsäure können auch deren einoder zweiwertige Metallsalze, vorzugsweise Natrium-, Kalium-,
 Calcium- oder Magnesiumsalze, deren Ammoniumsalze oder deren
 Salze mit einem organischen Aminrest verwendet werden.
- Als Maleinsäuremonoester wird vor allem ein Esterderivat eingesetzt, dessen alkoholische Komponente ein Polyalkylenglykolderivat oder Polyalkylenoxidderivat der allgemeinen Formel:

$$HO-(C_mH_{lm}O)_n--(C_mH_{lm}O)_o-R^1$$

30

ist, wobei R^1 = H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen (linear oder verzweigt sowie gesättigt oder auch ungesättigt), ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der

gegebenenfalls substituiert sein kann, l = 1 oder 2, m = 2 bis 18, sowie n = 0 bis 100 und o = 0 bis 100 sein kann.

- Die bevorzugten Substitutionen am Arylrest sind Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. Im Falle der Malein- oder Fumarsäuremonoamide sind die Reste R² der Gruppierung—NR²₂—mit—R¹ identisch. Die ungesättigten Dicarbonsäurederivate werden vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 55 Mol-% verwendet.
- Die zweite erfindungsgemäße Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren stellt ein Oxyalkylenglykol-Alkenylether oder Polyalkylenoxid-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 55 Mol-% eingesetzt wird.

 Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern oder
 Polyalkylenoxid-Alkenylethern entsprechend den Formeln IV a und IV b

$$CH_2 = CR^3$$

$$| (CH_2)_p - O - (C_mH_{1m}O)_n - (C_mH_{1m}O)_o - R^1$$

20

25

30

IVa

$$CH_2 = CR^3$$

$$| \\
O - ((CH_2)_q - O)_t - (C_mH_{lm}O)_n - (C_mH_{lm}O)_o - R^1$$

IVb

bedeuten R^3 wiederum Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen (der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann); p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen, q=0 bis 6, t=0 bis 3 und R^1 , 1, m, n und o besitzen die oben genannte Bedeutung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Formel IIa p=0, l=2

und m = 2 oder 3, so dass es sich um Baugruppen handelt, die sich vom Polyethylenglykol- oder Polypropylenglykol-Vinylether ableiten.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppen c) wird vorzugsweise 1 bis 5 Mol-%-einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polyalkylenoxid-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung eingesetzt. Als bevorzugte vinylische Polyalkylenglykol-Verbindung oder Polyalkylenoxid-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel V verwendet,

15

20

25

wobei S vorzugsweise -H oder $COOM_a$ und U^1 = -CO-NH-, -O- oder -CH₂O- sein können, d. h. es handelt sich um die Säureamid-, Vinyl- oder Allylether der entsprechenden Polyalkylenglykol- oder Polyalkylenoxid-Derivate. Die Werte sind für l = 1 oder 2, m = 2 bis 18, sowie n = 0 bis 100 und o = 0 bis 100. R^6 kann entweder wiederum R^1 sein oder

(V)

bedeuten, wobei U^2 = -NH-CO-, -O- sowie -OCH₂- und S = -COOM_a und vorzugsweise -H ist.

Im Falle von $R^6=R^1$ und R^1 vorzugsweise H handelt es sich um die Polyalkylenglykol- oder Polyalkylenoxid-Monoamide bzw. Ether der entsprechenden Acryl- (S = H, R^4 = H), Methyacryl-

 $(S = H, R^4 = CH_3)$ oder Maleinsäure- $(S = COOM_a, R^4 = H)$ -Derivate. Beispiele für solche Monomere sind Maleinsäure-N- (Methylpolypropylenglykol-)monoamid, Maleinsäure-N- (Methoxy-polypropylenglykol-polyethylenglykol-)monoamid, Polypropylenglykolvinylether und Polypropylenglykolallylether.

Im Falle von $R^6 \neq R^1$ handelt es sich um bifunktionelle Vinylverbindungen, deren Polyalkylenglykol- oder Polyalkylenoxid-Derivate über Amid- oder Ethergruppen (-O- bzw. -OCH₂-) miteinander verbunden sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure, Polypropylenglykoldiacrylamid, Polypropylenglykoldimethacrylamid, Polypropylenglykoldivinylether, Polypropylenglykoldiallylether.

15 Als bevorzugte vinylische Polysiloxanverbindung werden Derivate entsprechend der Formel VI verwendet,

$$\begin{array}{ccc}
 & R^4 \\
 & | \\
 & CH_2 & = C \\
 & | \\
 & W-R^7
\end{array}$$
(VI)

wobei $R^4 = -H$ und CH_3 ,

5

10

25

 $W = \begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ Si - O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ Si - \end{bmatrix}$ $CH_3 \\ I \\ CH_3 \end{bmatrix}$ CH_3

30 und r = 2 bis 100 und R^7 bevorzugt = R^1 ist. Beispiele für solche Monomere sind Monovinylpolydimethylsiloxane.

Als weitere vinylische Polysiloxan-Verbindung kommen Derivate entsprechend der Formel VII in Frage,

$$CH = C$$

$$CO - \left[NH - (CH_2)_3 \right] - W - R^7$$

VII

10

wobei s = 1 oder 2 sein kann, R^4 und W die oben genannte Bedeutung besitzen und R^7 entweder = R^1 oder aber

$$-\left[(CH_2)_3 - NH \right]_{S} CO - C = CH$$

sein kann und S vorzugsweise Wasserstoff darstellt.

Beispiele für solche Monomere mit einer Vinylfunktion ($R^7 = R^1$) sind Polydimethylsiloxanpropylmaleinamidsäure oder Polydimethylsiloxandipropylenaminomaleinamidsäure. Im Falle von $R^7 \neq R^1$ handelt es sich um Divinylverbindungen, wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinamidsäure) oder Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylenaminomaleinamidsäure).

25

Als weitere vinylische Polysiloxanverbindung kommt ein bevorzugtes Derivat entsprechend der Formel VIII in Frage,

30

$$CH_{2} = \begin{cases} & & \\$$

35 wobei z 0 bis 4 sein kann und R^4 bzw. W die oben genannte Bedeutung besitzen. R^7 kann entweder R^1 oder aber

$$-(CH_2)_z^{-O-CO-C} = CH$$

5

sein, wobei S bevorzugt Wasserstoff bedeutet. Beispiele für solche monovinylischen Verbindungen $(R^7 = R^1)$ sind Polydimethylsiloxan- (1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan- (1-propyl-3-methacrylat).

10

Im Falle von $R^7 \neq R^1$ handelt es sich um Divinylverbindungen, wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat).

15 Als vinylische Esterverbindung im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Derivate entsprechend der Formel IX eingesetzt,

20

$$CH = CH$$
 (IX)
 $S = COOR^5$

25

30

wobei $S = COOM_a$ oder $-COOR^5$ bedeuten und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen sowie ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. a und M besitzen die oben genannte Bedeutung. Beispiele für solche Esterverbindungen sind Di-n-butylmaleinat bzw. -fumarat oder Mono-n-butyl-maleinat- bzw. -fumarat.

Des weiteren können auch Verbindungen entsprechend der Formel X eingesetzt werden,

wobei z wiederum 0 bis 4 sein kann und R¹ die bereits bekannte Bedeutung besitzt. V kann hierbei W (also eine Polydimethylsiloxan-Gruppierung) sein, was einer Dialkenylpolydimethylsiloxan-Verbindung, wie z. B. Divinylpolydimethylsiloxan, entspricht. Alternativ hierzu kann V auch

sein. Diese Verbindungen stellen Dialkenylphthalsäurederivate dar. Ein typisches Beispiel für solche Phthalsäure-Derivate ist Diallylphthalat.

- Die Molekularmassen der Verbindungen, welche die Baugruppe c) bilden, können in weiteren Grenzen variiert werden und liegen vorzugsweise zwischen 150 und 10 000.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II und III Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivates einpolymerisiert. Als monomeres Vinylderivat findet bevorzugt Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat als monomeres Acrylsäurederivat wird bevorzugt 30 Verwendung, Acrylsäure, Methylacrylat oder Butylacrylat eingesetzt, während als monomere Methacrylatsäure-Derivate schließlich bevorzugt Methylmethacrylat, Butylmethacrylat Methacrylsäure, und Hydroxyethylmethacrylat herangezogen werden.

10

15

Die genannten Copolymere können nach den üblichen Verfahren hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass man vorzugsweise ohne Lösemittel oder aber in wässriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

5

10

15

20

Wird das Verfahren in wässriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100 °C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wässrigen Lösung vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die radikalische Polymerisation hierbei im sauren pH-Bereich durchgeführt werden, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei auf die herkömmlichen Initiatoren wie H_2O_2 zurückgegriffen werden kann, ohne dass es zu einer befürchteten Etherspaltung kommt, wodurch die Ausbeute sehr stark beeinträchtigt würde.

Beim dem Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, dass das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat in teilneutralisierter Form wässriger Lösung, bevorzugt zusammen dem Polymerisationsinitiator, vorgelegt wird und die übrigen zudosiert werden, sobald die erforderliche Monomere Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht ist.

Separat zugegeben werden die Polymerisations-Hilfsmittel, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken können, so dass die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante kann sowohl das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat als auch der Radikalbildner in separaten oder gemeinsamen Zuläufen der Reaktorvorlage zudosiert werden, wodurch das Problem der Wärmeabführung in idealer Weise gelöst werden kann.

Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und sonstiger Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist relativ unproblematisch, d. h. als Initiatoren kommen die üblichen Radikalspender zum Einsatz, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Natriumperoxid, 2,2--Azebis-(2-amidino-propan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril) usw. Kommen Redoxsysteme zum Einsatz, so werden oben genannte Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiel für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfinat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumhypophosphit, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

10

15 Ein besonderer Vorteil der Copolymere ist die Tatsache, dass sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C erfolgen kann. Diese Variante kann aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann angewendet werden, Copolymeren in wasserfreier Form direkt 20 wenn die Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des beispielsweise durch Sprühtrocknung entfallen kann.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere sind besonders vor-25 Herstellung wässriger und lösemittelfreier teilhaft zur Pigmentpräparationen, die gute Einarbeitung der Pigmente, Rheologie-Profile, Sedimentverhinderung, vorteilhafte Farbstärke, hohe Homogenität und Flockulationsstabilität bei Pigmentmischungen, hohe Glanzgrade, hohes Deckvermögen (oder 30 wenn gewünscht hohe Transparenz) sowie besonders herausragende wässrigen Zubereitungen Lagerstabilität der und Bewitterungsstabilität aufweisen.

Zur Herstellung wässriger Pigmentpasten werden insbesondere 0,1 bis 200 Gew.-% der Copolymere, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Pigmente), eingesetzt. Die Copolymere können entweder vorab mit den zu dispergierenden Pigmenten vermischt werden oder direkt dem Dispergiermedium (Wasser, eventuelle Glycolether-Zusätze) vor oder gleichzeitig mit der Zugabe der Pigmente und etwaiger anderer Feststoffe gelöst werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung wässriger, hochkonzentrierter, pump- und fließfähiger Pigmentpräparationen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das erfindungsgemäß zu verwendende Polymer, gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einer weiteren Komponente, mit Wasser vermischt, in dieser Mischung das Pigment unter Rühren einstreut und bis zur Erzielung der gewünschten Feinheit und Konsistenz der Suspension dispergiert. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen besteht darin, ein Pigment mit den erfindungsgemäßen Copolymeren zunächst trocken zu vermischen, wobei eine pulverförmige Pigmentzubereitung resultiert. Diese kann bei Bedarf in Wasser dispergiert werden, wobei die erfindungsgemäße Pigmentpräparation erhalten wird. Ein drittes erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung wässriger, hochkonzentrierter, pump- und fließfähi-Pigmentsuspensionen und -pasten besteht darin, einen Copolymer wässrig-feuchten Pigmentfilterkuchen mit dem zu versetzen und beispielsweise mit einem Dissolver den sich dieser Pigmentfilterkuchen einzuarbeiten, wobei verflüssigt.

10

15

20

25

Als Beispiele für zu dispergierende Pigmente seien genannt:

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 36 und 67; 5 C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 48:4, 49, 52:2, 53, 57:1, 251, 112, 170 und 184; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97,151 und 183; C.I. Pigment Orange 34; 10 - Diazopigmente: C.I. Pigment Red 144 und 166 C.I. Pigment Yellow 12, 13, 17, 83, 113 und 126; - Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; 15 C.I. Pigment Violet 31; - Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108; 20 - Chinacridonpigmente: C.I.Pigment Red 122,202 und 20; C.I.Pigment Violet 19; - Chinophthalonpigmente: C.I.Pigment Yellow 138; - Dioxazinpiqmente: C.I.Pigment Violet 23 und 27; 25 - Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24; - Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64; 30 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139;

C.I. Pigment Orange 61;

- Isoindolinonpigmente:

```
C.I. Pigment Red 257 und 260
                               C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und
                               185;
 5
     - Metallkomplexpigmente:
                               C.I. Pigment Yellow 1-1-7-und-1-53-;-
     - Perinonpigmente:
                               C.I. Pigment Orange 43;
                               C.I. Pigment Red 194;
10
     - Perylenpiqmente:
                               C.I. Pigment Black 31 und 32;
                               C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179,
                               190 und 224;
                               C.I. Pigment Violet 29;
15
    - Phtalocyaninpigmente:
                               C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,
                               15:3, 15:4,15:6 und 16;
                               C.I. Pigment Green 7 und 36;
20
    - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
                               C.I. Pigment Red 216;
     - Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88;
     - Triphenylmethanpiqmente:
                                     C.I. Pigment Blue 1,61, und 62;
25
                                     C.I. Pigment Green 1;
                                     C.I. Pigment Red 81 und 169;
                                     C.I. Pigment Violet 2 und 3;
    - C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz)
30
     - C.I.Pigment Yellow 101 (Aldazingelb)
```

	- Anorganische Pigmente:	
5	- Weißpigmente:	Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
10	- Schwarzpigmente:	Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan- Schwarz, Spinellschwarz (C.I.Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
15	- Buntpigmente:	Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I.Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau;
20		Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red
25		108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell-und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31),
30		Chromorange; Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb,

Cadmiumsulfid

Cadmiumzinksulfid, (C.I. Pigment

und

Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate, Neapelgelb, Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);

5

- Glanzpiqmente:

Metalleffektpigmente auf Basis metalloxidbeschichteter

Metallplättchen; Perglanzpigmente auf der Basis metalloxidbeschichteter

Glimmerplättchen.

10

Füllstoffe, die beispielsweise in wässrigen Lacken dispergiert werden können, sind z.B. solche auf Basis von Kaolin, Talkum,
anderen Silikaten, Kreide, Glasfasern, Glasperlen oder Metallpulvern.

die erfindungsgemäßen Als Lacksysteme, in denen Pigmentpräparationen aufgelackt werden können, kommen beliebige wässrige 1K- oder 2K-Lacke in Betracht. Beispielhaft genannt seien wässrige 1K-Lacke, wie beispielsweise solche auf Basis von Alkyl-, Acrylat-, Epoxid-, Polyvinylacetat-, Polyesteroder Polyurethanharzen, oder wässrige 2K-Lacke, beispielsweise solche auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat- oder oder Polyesterharzen mit Melaminharzen gegebenenfalls blockierten Polyisocyanatharzen als Vernetzer. In gleicher Weise seien auch Polyepoxidharzsysteme genannt.

30

25

20

Wasser ist das bevorzugte Lösemittel für die erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymere. Aber auch organische Lösemittel wie beispielsweise Glycolether oder -ester können allein oder im Gemisch mit Wasser verwendet werden. Insbesondere für das Antrocknungsverhalten der mittels der erfindungsgemäßen

Copolymere hergestellten Pigmentpasten ist der Zusatz von Lösemitteln gegebenenfalls vorteilhaft.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpasten kann zudem auch der Zusatz weiterer nicht-erfindungsgemäßer, wasserdispergierbarer Polymere wie beispielsweise von Polyacrylat-, Poly-urethan- oder Polysiloxanderivaten erfolgen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentkonzentrate
10 können zudem weitere Hilfsmittel wie Entschäumer,
Konservierungshilfsmittel, Netzmittel, Entlüfter oder dem Stand
der Technik entsprechende Anti-Settling-Mittel, Wachse oder
Rheologieadditive Verwendung finden.

ı
Ċ
3
ı

(1)
٠.,
e)
.=
Q
ິສ
ai
ക്

### ### ##############################	Komp.3/		-	
mol iäurean- 0,310 iäurean- 0,310 iäurean- 0,310 iäurean- 0,310 iäurean- 0,310 iäurean- 0,310			Zusatz-	Котр.
#aurean- 0,310	mol		Komp./mol	
iaurean- 0,310 iaurean- 0,310 iaurean- 0,310 iaurean- 0,310 iaurean- 0,310 iaurean- 0,310	0,006	Polypropylenglykol-bis-		
iāurean- 0,310 iāurean- 0,310 iāurean- 0,310 iāurean- 0,310 iāurean- 0,310 iāurean- 0,310		Maleinamidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310	0,006	Polydimethylsiloxan-bis-		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310		dipropylen-aminomalein-		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310		amidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310	900'0 -10	Polypropylenglykol-bis-		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310		Maleinamidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310	900'0 -10	Polypropylenglykol-bis-		
säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310 säurean- 0,310		Maleinamidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310	0,006	Polypropylenglykol-bis-	0,334	Styrol
säurean- 0,310		Maleinamidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310	900'0 -10	Polypropylenglykol-bis-		
säurean- 0,310		Maleinamidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310				
säurean- 0,310	0,006	Polypropylenglykol-bis-		
säurean- 0,310		Maleinamidsäure (MW2000)		
säurean- 0,310				
	0,006	Polypropylenglykol-bis-		
nyaria		Maleinamidsäure (MW2000)		
(70%EO/30%PO, MW1000)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

Vergleichsbeispiel 1: wässrige Lösung eines Natriumpolyacrylats (Tego[®] Dispers 715 W) Polyether-Seitenketten Vergleichsbeispiel 2: wässrige Lösung eines Acrylat-Copolymers (Tego[®] Dispers 745 W) Vergleichsbeispiel 3: wässrige Lösung eines mit Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymers (Tego® Dispers 750 W)

modifizierten

Herstellungsbeispiel 1:

In einem Reaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und zwei Anschlüssen für separate Zuläufe wurden 270 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren-wurden 32,7 g Maleinsäureanhydrid und 25,0 g 50%ige wässrige Natronlauge wobei die Temperatur durch Kühlen unter 30 °C zugesetzt, gehalten wurde. Anschließend wurden 100 mg Eisensulfat-30%iges 10 18,5 q Heptahydrat sowie Wasserstoffperoxid Rühren zugegeben und aus separaten Zulaufgefäßen eine Lösung 5,1 g Natriumhydroxymethansulfinat-Dihydrat und 12,5 qWasser (Zulauf 1) einerseits über 75 Minuten und eine Lösung 155 g Methylpolyethylenglykol-monovinylether und 12,1 q15 Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (Zulauf 2) andererseits über 60 Minuten zugegeben.

Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 35 °C gerührt und das Reaktionsgemisch auf 25 °C abgekühlt. Durch Zugabe von 20%iger wässriger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7,60 eingestellt. Es wurde eine gelb gefärbte, leicht trübe wässrige Zubereitung erhalten, die einen Feststoffgehalt von 37,4 Gew.-% aufwies.

25 Herstellungsbeispiel 2:

20

30

Es wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung des Zulaufs 2:

155,0 g Methylpolyethylenglykolmonovinylether und 7,4 g Polydimethylsiloxan-bis-dipropylenaminomaleinamidsäure. Das Reaktionsgemisch wies nach beendeter Zugabe einen pH-Wert von 5,02 auf und wurde mit 20%iger wässriger Natronlauge (58,3 g) neutralisiert. Im Endprodukt wurden 35,5 Gew-% Feststoff gefunden.

Die Herstellung der Beispiele 3-10 erfolgte in analoger Weise oder nach dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren.

5 Herstellung der Pigmentpasten:

Zur Herstellung der Pigmentpasten wurden die erfindungsgemäßen und nichterfindungsgemäßen Dispergieradditive 40%ig in Wasser vorgelöst, mit Wasser und Hilfsstoffen gemischt und danach die Pigmente zugegeben. Die Dispergierung erfolgte nach Zugabe von Mahlkörpern (Glaskugeln 2-3 mm, gleiches Volumen wie die Pigmentpaste) 1 h (Titandioxid) bzw. 2 h (sonstige Pigmente) in einem Skandex-Rüttler mit Luftkühlung.

15 Formulierung der Weißpasten (Titandioxid):

Die Weißpasten wurden wie folgt formuliert (Angaben in Gew-%):

- 16,4 Wasser
- 20 12,3 Additiv-Lösung, 40%ig
 - 1,0 Entschäumer (Tego® Foamex 810, Tego Chemie Service GmbH)
 - 70,0 Titandioxid 2160 (Kronos)
 - 0,3 Aerosil7 A 200 (Degussa)

25 Formulierung der Schwarzpasten (Ruß):

Die Schwarzpasten wurden wie folgt formuliert (Angaben in Gew -%):

- 30 60,3 Wasser
 - 22,3 Additiv-Lösung, 40%ig
 - 1,0 Entschäumer (Tego[®] Foamex 810 oder Tego[®] Foamex 830, Tego Chemie Service GmbH)
 - 1,4 AMP 90 (Angus)

15,0 Farbruß FW 200 (Degussa)

Formulierung der Eisenoxidrot-Pasten (Eisenoxid):

5	Die Eisen	oxid-Pasten	wurden	wie	iolgt	formuliert	(Angaben	in
	Gew-%)							
•	40,0	Wasser						

24,0 Additiv-Lösung, 40%ig

1,0 Entschäumer (Tego® Foamex 810 oder Tego® Foamex 830,
Tego Chemie Service GmbH)

Sicotrans® 2817 (BASF)

Prüflacke:

15

Einbrenn-Klarlack auf Basis eines modifizierten Alkydharzes (Angaben in Gew.%)

	70,88	Resydrol® VWA 5477, 40%ig (Hoechst)
20	0,14	Entschäumer (Tego® Foamex 810 oder Tego® Foamex 830,
		Tego Chemie Service GmbH)
	0,68	Bentone® SD 1 (Rheox)
	8,24	Maprenal® MF 900 (Hoechst)
	0,14	Triethanolamin
25	19,10	Wasser
	0,68	Additol® XW 395 (Hoechst)
	0,14	Additiol [®] XW 329

Position 1 vorlegen und die anderen Komponenten unter Rühren 30 zugeben.

Dispersions-Klarlack:

- 97,0 Neocryl® XK 90 (Zeneca)
 - 3,0 Texanol[®]

Zur Herstellung pigmentierter Lacke wurden je 40,0 g Klarlack vorgelegt und Weißpaste + Buntpaste im Verhältnis 25:1 (Feststoffe) oder 4,5 g der Eisenoxid-Paste zugegeben und homogenisiert. Die Proben wurden mit 100 μm Naßfilmdicke aufgerakelt und entweder nach 20 min Ablüftzeit 15 min bei 150 °C eingebrannt (Einbrennlack) oder bei Raumtemperatur getrocknet (Dispersionslacke).

Test der Pastenstabilitäten:

15 Zur Ermittlung der Pastenstabilitäten wurden bei zwei verschiedenen Schergefällen (20 1/s sowie 1000 1/s) die erreichbaren Anfangsviskositäten sowie die Viskositäten nach zehnwöchiger Lagerung bei 40°C bestimmt.

Titandioxid-Paste:

Beispiel	Viskosität	Viskosität	Viskosität /Pas	Viskosität /Pas
	/Pas sofort	/Pas sofort	nach 10 W 40°C	nach 10 W 40°C
	bei 20 1/s	bei 1000 1/s	bei 20/ 1s	bei 1000 1/s
	0,64	0,13	0,84	0,28
2	0,68	0,17	0,82	0,33
3	0,65	0,16	0,78	0,32
4	0,68	0,19	0,77	0,30
5	0,58	0,12	0,73	0,29
6	0,59	0,14	0,74	0,27
7	0,58	0,13	0,77	0,26
8	0,64	0,16	0,79	0,30
9	0,63	0,15	0,81	0,32
10	0,65	0,17	0,80	0,31
Vgl.1	0,78	0,16	1,33	0,57
Vgl.2	0,73	0,16	1,35	0,59
Vgl.3	0,76	0,18	1,28	0,55

Ruß-Paste:

5

Beispiel	Viskosität	Viskosität	Viskosität /Pas	Viskosität /Pas
	/Pas	/Pas	nach 10 W 40°C	nach 10 W 40°C
	sofortbei 20	sofortbei	bei 20/ 1s	bei 1000 1/s
	1/s	1000 1/s		
1	0,14	0,12	0,23	0,17
2	0,16	0,13	0,25	0,19
3	0,17	0,14	0,27	0,21
4	0,19	0,16	0,32	0,24
5	0,15	0,13	0,24	0,21
6	0,14	0,12	0,23	0,18
7	0,17	0,15	0,26	0,19
8	0,16	0,13	0,25	0,19
9	0,15	0,12	0,23	0,17
10	0,16	0,13	0,24	0,18
Vgl.1	0,43	0,35	0,77	0,45
Vgl.2	0,41	0,34	0,71	0,43
Vgl.3	0,38	0,31	0,65	0,39

Eisenoxidrot-Paste:

[Beispiel	Viskosität	Viskosität	Viskosität /Pas	Viskosität /Pas
١		/Pas sofort	/Pas sofort	nach 10 W 40°C bei	nach 10 W 40°C
_		bei 20 1/s	bei 1000 1/s	20/ 1s	bei 1000 1/s
ĺ	1	0,41	0,32	0,44	0,35
ı	2	0,38	0,28	0,40	0,30
	3	0,35	0,26	0,37	0,30
	4	0,39	0,35	0,41	0,37
ı	5	0,38	0,32	0,40	0,33
	6	0,40	0,33	0,43	0,36
ı	7	0,36	0,31	0,38	0,33
l	8	0,39	0,33	0,43	0,37
Ì	9	0,38	0,34	0,40	0,36
ı	10	0,36	0,30	0,38	0,32
ı	Vgl.1	6,44	3,63	7,55	4,22
ı	Vgl.2	5,78	2,56	6,27	4,06
	Vgl.3	0,55	0,42	1,94	1,22

5

, 10

20

Aus dem jeweils nur geringen Viskositätsanstieg lässt sich die gute Stabilität der erfindungsgemäßen Pigmentpasten leicht erkennen. Bei der nichterfindungsgemäßen Verwendung von Copolymerisaten gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 konnten keine lagerstabilen Pigmentkonzentrate formuliert werden. Hochpigmentierte Konzentrate mit transparentem Eisenoxid sind nur mit einigen erfindungsgemäßen Copolymeren fließfähig herstellbar.

15 Test der Dispergiereigenschaften:

Die Testformulierungen wurden je einmal mit frischen und einmal mit 10 W bei 40°C gelagerten Pasten hergestellt, mit 100 μ m Naßfilmdicke aufgezogen; nach sechsminütiger Trocknung erfolgte ein Rub-Out-Test auf 1/3 der beschichteten Fläche. Nach Einbrennen bzw. Trocknung über Nacht erfolgte nach jeweils

24 Stunden die farbmetrische Vermessung der Aufzüge mittels eines Spektralphotometers Typ XP 68 der Fa. X-Rite. Die Bestimmungen von Glanzgrad und -schleier erfolgten mittels des Haze-Gloss-Gerätes der Fa. Byk-Gardner, die Beurteilung der Transparenz erfolgte nach einem Schulnoten-System (1 = sehr gut, 2 = gut, 3 = befriedigend, 4 = ausreichend, 5 = mangelhaftund 6 = ungenügend).

Coloristische Daten:

10

5

Dispersions-System mit Weiß- und Schwarzpaste:

	Sofort		nach 10 W 40°C	
Beispiel	Glanz (20°)	Rub-Out	Glanz (20°)	Rub-Out
1	63	0,5	61	0,5
2	61	0,6	60	0,5
3	64	0,4	62	0,4
4	62	0,4	62	0,4
5	67	0,4	66	0,4
6	62	0,5	61	0,6
7	61	0,4	62	0,4
8	63	0,4	61	0,3
9	64	0,5	63	0,4
10	68	0,4	67	0,4
Vgl.1	50	1,2	42	1,6
Vgl.2	55	0,9	43	1,4
Vgl.3	61	0,5	58	0,9



Einbrenn-System mit Weiß- und Schwarzpaste:

	Sofort		Nach 10 W 40°C	
Beispiel	Glanz (20°)	Rub-Out	Glanz (20°)	Rub-Out
1	75	0,7	76	0,7
2	80	0,8	78	0,7
3	77	0,6	75	0,7
4	79	0,6	77	0,6
5	82	0,7	80	0,6
6	76	0,6	74	0,7
7	75	0,7	76	0,6
8	78	0,6	77	0,7
9	77	0,7	75	0,7
10	84	0,6	83	0,6
Vgl.1	68	1,6	68	2,3
Vgl.2	72	1,4	70	2,0
Vgl.3	80	0,8	78	1,6

5

Dispersions-System mit Eisenoxid-Rot-Paste:

	Sofort		Nach 10 W 40°C	
Beispiel	Glanz (20°)	Transparenz	Glanz (20°)	Transparenz
1	72	1-2	70	1-2
2	74	1	72	1
3	73	1	74	1
4	72	1-2	73	1-2
5	77	1	75	1
6	74	1	73	1
7	73	1	74	1
8	75	1	74	1
9	73	1	72	1
10	76	1	74	1
Vgl.1	64	3	56	3
Vgl.2	66	3	59	3
Vgl.3	71	2	66	2-3



;

Zu erkennen waren die durch den Einsatz der erfindungsgemäß eingesetzten Dispergieradditive erzielbaren günstigen Eigenschaften (auch nach Lagerung bei erhöhter Temperatur als Test für die Stabilität im wässrigen Medium).

5

Prüfung der Wetterfestigkeit (durch Bestimmung des Glanzverlustes und der Farbtonverschiebung nach 250 h QUV-Test im lufttrocknenden Dispersionssystem mit Weiß- und Schwarzpaste)

Beispiel	Glanzverlust (Messung im 20°- Winkel)	Farbtonverschiebung DeltaE
1	5	0,3
2	4	0,25
3	6	0,25
4	5	0,3
5	8	0,6
6	4	0,2
7	5	0,25
8	6	0,3
9	4	0,2
10	9	0,6
Vgl.1	10	0,5
Vgl.2	14	1,3
Vgl.3	8	0,8

10

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere führten im Vergleich zu den Polymeren der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 zu keiner Beeinträchtigung der Wetterfestigkeit der Lackfilme – Copolymeren, die frei von aromatischen Vinyl-Bausteinen waren, zeichneten sich durch eine sehr gute Vergilbungsstabilität aus.

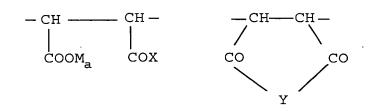
Patentansprüche

- 1. Verwendung von Copolymeren auf Basis von

 5 Oxyalkylenglykol- oder Polyalkylenoxid-Alkenylethern

 und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten alsDispergieradditive in Lacken und Druckfarben oder zur

 Herstellung wässriger Pigmentkonzentrate bestehend aus:
- 10 a) 10 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib



I a I b

wobei

15

20

25

30

M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation,
Ammoniumion, organischer Aminrest

a = 1 oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Metallkation ist, 1/2 ist,

 $X = -OM_a \text{ oder } -O-(C_mH_{lm}O)_n--(C_mH_{lm}O)_O-R^l,$ wobei

R¹ = H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der gegebenenfalls substituiert ist,

l = 1 oder 2,

n = 2 bis 18,

wobei der Index am H-Atom durch das Produkt aus 1 und m gebildet wird, sowie

n = 0 bis 100 und o = 0 bis 100,

5

10

15

20

25

- NHR^2 und/oder - NR^2_2 mit $R^2 = R^1$ oder -CO- NH_2 sowie

 $-Q^1N - Q^2 - NQ^3Q^4$, wobei

Q¹ ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

 ${\bf Q}^2$ ein zweiwertiger Alkylenrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen,

 ${\bf Q}^3$ und ${\bf Q}^4$ - aliphatische und/oder alicyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind,

gegebenenfalls oxidiert zu $-Q^{1}N - Q^{2} - N^{(+)}O^{(-)}Q^{3}Q^{4}$,

Y = 0, NR^2 , wobei R^2 die oben genannte Bedeutung hat, oder

 $N-Q^2-NQ^3Q^4$, wobei Q^2 , Q^3 und Q^4 die oben genannte Bedeutung haben,

b) 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel IIa oder IIb

$$-CH_{2} - CR^{3} -$$

$$| (CH_{2})_{p} - O - (C_{m}H_{1m}O)_{n} - (C_{m}H_{1m}O)_{o}-R^{1}$$

IIa

IIb

worin

 R^3 = H, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen,

10 p = 0 bis 3,

15

20

q = 0 bis 6, t = 0 bis 3 sowie

 \mathbb{R}^1 und 1, \mathbb{m} , n und o die oben genannte Bedeutung aufweisen,

c) 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb

25 IIIa IIIb

wobei

 $R^4 = H, CH_3$

30 S = -H, $-COOM_a$, $-COOR^5$ wobei $R^5 = aliphatischer$ Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen

- $COOR^5$ im Falle von S = - $COOR^5$ oder $COOM_a$, und $V = - O - CO - C_6H_4 - CO - O - oder - W bedeutet,$ wobei die Liganden und Indizes jeweils die vorgenannte Bedeutung haben.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a), b) und c), Baugruppen, deren Monomere sich von Vinyl-, Acrylsäureoder Methacrylsäurederivat ableiten, enthalten sind.

10

15

20

- 3. Verwendung nach Anspruch 1 zur Herstellung wässriger oder colöserhaltiger Pigmentkonzentrate, wobei man die Copolymere in Mengen von 0,1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf das Pigment einsetzt.
- 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Copolymere einsetzt, die aus 40 bis 55% Mol-% Baugruppen Ia und/oder Ib, 40-55 Mol-% Baugruppen IIa und/oder IIb sowie 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen IIIa oder IIIb bestehen.
- 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Baugruppen der Formeln Ia und/oder Ib aminoxidgruppenhaltige Dicarbonsäurederivate sind.
- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Baugruppen der Formeln IIIa und/oder IIIb durch Verwendung vinylischer Polysiloxan-Verbindungen erhalten wird.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C durchführt.

5

10

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Dispergieradditive für anorganische Pigmente, insbesondere (transparente) Eisenoxide oder zur Herstellung wässriger Pigmentkonzentrate mit diesen Pigmenten.

Zusammenfassung:

Dispergiermittel zur Herstellung wässriger Pigmentpasten

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren mit vinylfunktionalisierten Polyethern zur Herstellung-wässriger Pigmentpräparationen.



Creation date: 11-20-2003

Indexing Officer: HTRAN5 - HENRY TRAN

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 09827584

Legal Date: 02-27-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	C.AD	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on